

Partial Translation of Japanese Patent Provisional Publication  
No. 6-79176 A2

(19) Japan Patent Office  
(11) Japanese patent provisional publication No. 6-79176  
(43) Date of Publication: March 22, 1994  
(21) Patent Application No. 4-237114  
(22) Filing date: September 4, 1992  
(72) Inventor: Iwao MOCHIDA, Shizuo KOUNO and Takeshi MAEDA  
(71) Applicant: OSAKA GAS CO., LTD.  
(74) Representative: Eiji SAEGUSA and four others, Patent attorneys

(54) [Title of the invention] Active carbon fiber catalyst for reduction of nitrogen monoxide with ammonia, and method for removing nitrogen monoxide from nitrogen monoxide-containing gas

(57) [Abstract]

[Purpose] The present invention mainly aims at providing an active carbon fiber catalyst for reduction of nitrogen monoxide with ammonia, which can effectively remove nitrogen monoxide in the atmosphere.

[Constitution]

1. An active carbon fiber catalyst for reduction of nitrogen monoxide with ammonia, which is obtained by baking an active carbon fiber at 600 to 1200°C under non-oxidative atmosphere and activating the fiber with sulfuric acid.

2. A method for removing nitrogen monoxide from nitrogen monoxide-containing gas, comprising contacting the active carbon fiber catalyst for reduction of nitrogen monoxide with ammonia according to the item 1 with ammonia and nitrogen monoxide-containing gas to remove nitrogen monoxide in the gas.

3. A method for removing nitrogen monoxide from nitrogen monoxide-containing gas, comprising contacting the active carbon fiber catalyst for reduction of nitrogen monoxide with ammonia according to the item 1 with ammonia to allow adsorption of the ammonia, and then contacting the catalyst with nitrogen monoxide-containing gas to remove nitrogen monoxide in the gas.

[0012] For the active carbon fiber of the present invention, the kind of the active carbon fiber used as a raw material is not specifically limited, and various active carbon fibers such as pitch type, phenol resin type, PAN type and the like can be used. These active carbon fibers can be used in any form such as fiber, web, fabric, paper and the like.

[0013] The active carbon fiber as a raw material is treated as mentioned below to give the active carbon fiber catalyst of the present invention.

[0014] Firstly, the active carbon fiber is treated at high temperature. In this case, the treatment is carried out under the condition of, under the non-oxidative atmosphere such as nitrogen gas, argon gas, helium gas and the like, at 600 to 1200°C, preferably at 800 to 1000°C. When the temperature is less than 600°C, it is not preferable because of residual impurities, and when the temperature is more than 1200°C, it is not preferable since the weight of the catalyst decreases.

[0015] After the treatment at high temperature, the active carbon fiber catalyst of the present invention can be obtained by activating the active carbon fiber with sulfuric acid to allow provision of the ability to adsorb ammonia to the catalyst. The method and condition for the activation with sulfuric acid are not specifically limited as long as the active carbon fiber exhibits ability to adsorb ammonia, and can be suitably selected. For example, the activation with sulfuric acid can be carried out by, for example, soaking the active carbon fiber in sulfuric acid to allow impregnation with sulfuric acid and then treating the fiber with heat. In this case, the sulfuric acid to be used is preferably a concentrated sulfuric acid (having concentration of about 30 to 40 wt%). Furthermore, the heat-treatment after soaking is generally carried out under non-oxidative atmosphere at 200 to 300°C for about 4 to 6 hours.

[0016] NO can be removed from NO-containing gas, by contacting the thus-obtained active carbon fiber catalyst of the present invention with ammonia and NO-containing gas. In this case, ammonia alone can be previously contacted with the catalyst to allow adsorption of the ammonia, followed by contacting NO-containing gas with the catalyst of the present invention.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-079176

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

B01J 21/18

B01D 53/34

B01D 53/36

B01J 20/20

(21)Application number : 04-237114

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1992

(72)Inventor : MOCHIDA ISAO  
KONO SHIZUO  
MAEDA TAKESHI**(54) ACTIVE CARBON FIBER CATALYST FOR REDUCING NITROGEN MONOXIDE WITH AMMONIA AND NITROGEN MONOXIDE REMOVING PROCESS FOR NITROGEN MONOXIDE CONTAINING GAS**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To prepare an active carbon fiber catalyst for reducing nitrogen with ammonia which can remove effectively nitrogen monoxide in atmosphere.**CONSTITUTION:** 1. An active carbon fiber catalyst for reducing nitrogen monoxide with ammonia is prepared by baking active carbon fiber in non-oxidizing atmosphere at 600-1200° C and then subjecting to sulfuric acid activation treatment. 2. Nitrogen monoxide in gas is removed by bringing ammonia gas and nitrogen monoxide containing gas into contact with the active fiber catalyst for reducing nitrogen monoxide with ammonia in the nitrogen monoxide removing process for a nitrogen monoxide containing gas. 3. Nitrogen monoxide in the gas is removed by making ammonia adsorbed on the active carbon fiber catalyst for reducing nitrogen monoxide with ammonia and then bringing the same into contact with the nitrogen monoxide containing gas in the nitrogen monoxide removing process for nitrogen monoxide containing gas.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

17.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3234919
[Date of registration]	28.09.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-79176

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 21/18		A 8017-4G		
B 0 1 D 53/34	1 2 9	B		
53/36	1 0 2	G 9042-4D		
B 0 1 J 20/20		B 7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-237114

(22)出願日 平成4年(1992)9月4日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 持田 勲

福岡県福岡市東区香椎2-28-10

(72)発明者 河野 静夫

福岡県太宰府市都府楼南4-10-3

(72)発明者 前田 武士

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】 一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒及び一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法

(57)【要約】

【目的】 大気中の一酸化窒素を有効に除去処理できる一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒を提供することを主な目的とする。

【構成】

1. 活性炭素繊維を非酸化性雰囲気中600~1200℃で焼成し、次いで硫酸賦活処理することにより得た一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒。

2. 上記1項記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアと一酸化窒素含有ガスとを接触させることによって該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

3. 上記1項記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアを吸着させ、次いで一酸化窒素含有ガスと接触させることにより該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭素繊維を非酸化性雰囲気中600～1200℃で焼成し、次いで硫酸賦活処理することにより得た一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒。

【請求項2】 請求項1記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアと一酸化窒素含有ガスとを接触させることによって該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

【請求項3】 請求項1記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアを吸着させ、次いで一酸化窒素含有ガスと接触させることにより該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒及び一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】 大気中の一酸化窒素（NO）は、酸性雨、光化学スモッグ等のさまざまな公害の原因となっており、その対策が要求されている。

【0003】 ところで、硫酸で賦活した活性炭素繊維（ACF）がアンモニア吸着能を有していることが従来から知られている（Mochida, Kawano, Fujitsu Chem. Lett., NO. 9, 1990, 1627～1630）。また、上記の活性炭素繊維を再生させる方法として、NH<sub>3</sub>を吸着させた硫酸賦活活性炭素繊維にNO含有ガスとを接触させることにより、該活性炭素繊維を再活性化する方法が提案されている。そして、これらの技術を応用して大気中のNOガスの除去処理が試みられている。

【0004】 しかしながら、例えばトンネル道路等における大気中のNO濃度は極めて低く、空気中の湿分による影響を受けるため、NOを十分に処理することができない。従って、湿ガス中であっても低濃度のNOを有効に除去処理できる触媒の開発が切望されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、大気中のNOを有効に除去処理することができる一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒を提供することを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねたところ、通常の活性炭素繊維を特定条件下で高温処理した後、硫酸賦活処理することにより得られる活性炭素繊維触媒は、その疎水性が高められる結果、湿度が高い場合であっても大気中のNOを有効に除去処理できることを見出し、本発明

を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、下記1～3項に係る発明を提供するものである。

【0008】 1. 活性炭素繊維を非酸化性雰囲気中600～1200℃で焼成し、次いで硫酸賦活処理することにより得た一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒。

【0009】 2. 上記1項記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアと一酸化窒素含有ガスとを接触させることによって該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

【0010】 3. 上記1項記載の一酸化窒素-アンモニア還元反応用活性炭素繊維触媒に、アンモニアを吸着させ、次いで一酸化窒素含有ガスと接触させることにより該ガス中の一酸化窒素の除去を行なうことを特徴とする一酸化窒素含有ガスの一酸化窒素除去処理方法。

【0011】 以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】 本発明活性炭素繊維において原材料として用いる活性炭素繊維の種類は特に制限されず、ピッチ系、フェノール樹脂系、PAN系等の各種活性炭素繊維を用いることができる。尚、これら活性炭素繊維は、繊維、ウェブ、布、紙等の任意の形態で使用できる。

【0013】 この原材料である活性炭素繊維に以下ののような処理を施すことにより、本発明の活性炭素繊維触媒が得られる。

【0014】 まず、活性炭素繊維の高温処理を行なう。この場合の処理条件は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の非酸化性雰囲気中で600～1200℃、好ましくは800～1000℃の温度下で行なう。処理温度が600℃を下回ると不純物が残存し、1200℃を上回ると重量減少を生じる恐れがあるので好ましくない。

【0015】 高温処理後、アンモニア吸着能を付与するために活性炭素繊維の硫酸賦活処理を行なえば、本発明の活性炭素繊維触媒が得られる。硫酸賦活の方法及び条件は、活性炭素繊維がアンモニア吸着能を発現する限り特に制限されず、適宜選択できる。例えば、活性炭素繊維を硫酸に浸漬する等により、硫酸を含浸させ、次いで熱処理を行なえば硫酸賦活をすることができる。この場合、使用する硫酸は濃硫酸（濃度30～40wt%程度）が好ましい。また含浸後の熱処理は、通常は非酸化性雰囲気中200～300℃程度で4～6時間程度で行なう。

【0016】 このようにして得られる本発明活性炭素繊維触媒に、アンモニアとNO含有ガスとを接触させることによって、NO含有ガスからNOの除去を行なうことができる。この場合、予めアンモニアだけを本発明触媒に接触させて吸着させた後にNO含有ガスを接触させても良い。

【0017】接触させるNO+NH<sub>3</sub>含有ガス又はNO含有ガスは、通常はNO濃度300~500ppm、NO:NH<sub>3</sub>=1:1~1.5程度(NO+NH<sub>3</sub>含有ガスの場合)で、残部が空気からなる組成のものを用いるのが好ましい。但し、これらの範囲外のNO濃度又は組成のガスであっても、NOを有効に除去処理できることは言うまでもない。

【0018】また、NO+NH<sub>3</sub>含有ガス又はNO含有ガスの相対湿度は、60%以下のものを用いると約70~90%という高いNO転化率が得られるが、60~100%であっても約30~40%のNO転化率でNOを有効に除去することが可能である。NO除去処理温度は、通常15~35℃程度とするのが好ましい。

【0019】本発明の活性炭素繊維触媒の使用形態は、充填又は重積層であっても、又は繊維、ウェブ、紙等であっても良い。また、アンモニア、NH<sub>3</sub>+NO含有ガス又はNO含有ガスと接触させる方法は、本発明活性炭素繊維触媒の層を横切って、或いは平行に通過させる等の任意の方法を採ることができる。かかる接触によって、NOはアンモニア及び酸素と反応することにより窒素と水に転化される結果、NO含有ガス中からNOが除去処理されることになる。

【0020】

【発明の効果】本発明の活性炭素繊維触媒は、乾燥した空気中ではもとより、湿度の高い空気中であっても比較的高いNO転化率で一酸化窒素を窒素と水に転化できるので、大気中の一酸化窒素を有効に除去処理することができる。

【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0022】実施例1

活性炭素繊維としてピッチ系活性炭素繊維(「OG-5A」大阪ガス(株)製)を用い、これを窒素雰囲気下1000℃で3時間高温処理した。次いで、3倍重量の硫酸(37%)を含浸させた後、400℃で4時間処理す

ることにより、硫酸賦活を行ない、本発明活性炭素繊維触媒を得た。

【0023】次に、この本発明活性炭素繊維触媒のNO転化性能について調べた。固定床流通式反応装置を用い、NO:NH<sub>3</sub>=1:1(10ppm)で残部が空気からなる乾ガス(相対湿度60%)を流量5×10<sup>-3</sup>g・min・ml<sup>-1</sup>でこの触媒に25℃で流通させ、装置の出口ガス中のNO濃度をNO<sub>x</sub>メーター(「ECL-77A」柳本製作所製)にて連続計測し、NO転化率を算定した。また、上記乾ガスと同様の組成の湿ガス(相対湿度90%)中でのNO転化性能についても同様の方法で調べた。尚、加湿は、NO(N<sub>2</sub>バランス)+空気からなる混合ガスを水中バブリングにて行なった。NO転化率を図1のA(乾ガス中)及びa(湿ガス中)にそれぞれ示す。乾ガス中及び湿ガス中における15時間後のNO転化率は、それぞれ77.5%及び39.2%であった。

【0024】比較例1

硫酸賦活処理後の熱処理を行なわない以外は、実施例1と同様にして活性炭素繊維の処理を行ない、そのNO転化性能について調べた。その結果を図1のB(乾ガス中)及びb(湿ガス中)にそれぞれ示す。ガス中及び湿ガス中における15時間後のNO転化率は、それぞれ58.0%及び13.0%であった。

【0025】比較例2

実施例1と同じ活性炭素繊維を用いて、高温処理は行なわず、これを3倍重量の硫酸(37%)に煮沸含浸させた後、400℃で4時間処理することにより、硫酸賦活処理を行ない、活性炭素繊維触媒を得た。実施例1と同様にして、NO転化性能について調べた。その結果を図1のC(乾ガス中)及びc(湿ガス中)にそれぞれ示す。乾ガス中及び湿ガス中における15時間後のNO転化率は、それぞれ61.7%及び19.7%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】乾ガス及び湿ガス中におけるそれぞれのNO転化率の15時間の時間的変化を示すグラフである。

【図1】

